

PURPLE DIAMOND AND PRODUCTION THEREOF**Publication number:** JP1131014**Publication date:** 1989-05-23**Inventor:** SATO SHUICHI; TSUJI KAZUO**Applicant:** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES**Classification:****- international:** *C01B31/06; B28D5/00; C30B33/00; C01B31/00; B28D5/00; C30B33/00; (IPC1-7): C01B31/06***- European:** B28D5/00; C30B33/00**Application number:** JP19870289748 19871117**Priority number(s):** JP19870289748 19871117**Also published as:**

EP0316856 (A)

US4950463 (A)

EP0316856 (B)

Report a data error he**Abstract of JP1131014**

PURPOSE:To obtain purple diamond of clear color with transparent feel by electron beam irradiation, under specific conditions, on Ib-type artificial synthetic diamond crystal followed by annealing under a vacuum. **CONSTITUTION:**The objective purple diamond has the following characteristics: (1) extinction coefficient of Ib-type nitrogen at 500nm... 0.2 to 2cm⁻¹ (2) extinction coefficient of N-V center at an absorption peak of 570nm... 0.3 to 10cm⁻¹ (3) respective extinction coefficients of GR1 center, H2 center, H3 center and H4 center in the visible light range... ≤0.2cm⁻¹. This purple diamond can be produced by the following processes: Ib-type artificial synthetic diamond crystal with the content of the Ib type nitrogen falling between 8X10¹⁷ and 1.4X10¹⁹ atoms/cm³ is irradiated with 2-4MeV and 5X10¹⁶-2X10¹⁸ electrons/cm² of electron beams followed by annealing at 800-1,100 deg.C for ≥25hrs under a vacuum of ≤10⁻²Torr.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-131014

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月23日

C 01 B 31/06

A-8218-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 紫色ダイヤモンドおよびその製造方法

⑯ 特 願 昭62-289748

⑰ 出 願 昭62(1987)11月17日

⑱ 発 明 者 佐 藤 周 一 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 辻 一 夫 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 深見 久郎 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

紫色ダイヤモンドおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) Ib型窒素の500nmにおける吸収係数が $0.2 \sim 2 \text{ cm}^{-1}$ であり、N-Vセンターの吸収ピーク570nmにおける吸収係数が $0.3 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ であり、可視域でGR1センター、H2センター、H3センターおよびH4センターの吸収係数が 0.2 cm^{-1} 以下であることを特徴とする紫色ダイヤモンド。

(2) 結晶中のIb型窒素の含有量が $8 \times 10^{17} \sim 1.4 \times 10^{19}$ 原子/cm³の範囲にあるIb型人工合成ダイヤモンド結晶を用い、

該ダイヤモンド結晶に、 $2 \sim 4 \text{ MeV}$ かつ $5 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{18}$ 電子/cm²の電子線照射を施し、

その後、 10^{-2} Torr 以下の真空中において、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で、25時間以上アニーリングすることを特徴とする紫色ダイヤモ

ンドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、たとえば装飾用途に適した紫色ダイヤモンドおよびその製造方法に関するものである。

[従来の技術およびその問題点]

従来、着色ダイヤモンドを得る方法としては、天然原石に電子線照射を施し、真空中でアニーリングを行なうことにより、各種のカラーセンターを作成する方法が行なわれていた。

カラーセンターは、結晶中の窒素と、電子線照射で生じた格子欠陥がアニーリングにより結合してできるものである。また、格子欠陥単独よりなるものもある。カラーセンターの種類は、窒素の凝集形態によって決まる。各カラーセンターと色との関係を第1表に示す。

(以下余白)

第 1 表

項目 センター名	カラーセンターの 結合状態	カラー センターの色
H 3 センター	1 対窒素と 格子欠陥	赤色
H 4 センター	2 対窒素と 格子欠陥	赤色
N - V センター	孤立窒素と 格子欠陥	紫色
G R 1 センター	格子欠陥	青緑色
N 3 センター	3 個窒素 (天然に存在)	淡黄色

る。また、着色したダイヤモンドが実際に呈する色は、第 1 表に示したカラーセンターの色にダイヤモンド原石のものと色を重ね合わせた色である。

天然ダイヤモンド原石のものと色は、第 2 表のように分類される。

(以下余白)

第 1 表に示した各カラーセンターの作製方法およびそれらの特性については、Reports on Progress Physics, John Walker, 第 42 巻, 1979 年

「ダイヤモンドの吸光と発光」に記載されている

- 3 -

- 4 -

第 2 表

項目 ダイヤモンドの分類	原石の色	窒素の存在状態			天然中の存在割合				
		孤立窒素	1 対窒素	2 対窒素	3 個窒素	1%	10%	90%	略 0%
II a	透明無色	無	無	無	無	無	無	無	無
I a	透明無色	無	有	有	有	無	無	少	無
	淡黄色	無	有	有	有	有	有	有	有
	黄色	無	有	有	有	有	有	多	無
II b	褐色	多	有	有	有	有	有	有	有
I b	青色	無 (B を含有)	無	無	無	無	無	無	無
	明るい黄色	有	無	無	無	無	無	無	無

第 2 表より明らかなように、第 1 表のカラーセンターを着色して効果があるのは、透明無色または淡黄色である II a 型ダイヤモンドおよび I a 型ダイヤモンドの原石である。これらの原石は、窒素を全く持たないか、1 対あるいは 2 対の窒素を持っている。以上のことから、下記の 2 色しか着色の効果がないことになる。

① 青緑色 (電子線照射のみによって形成された G R 1 センターによる)

② 赤色 (電子線照射とアニーリングによって形成された H 3, H 4 センターによる)

以上の考察の結果、本発明者らは、N - V センターにより着色された紫色を呈するダイヤモンドは、天然原石からはほとんど作製できず、しかも透明感があり色彩の鮮明な紫色ダイヤモンドは天然原石から作製できないという結論に達した。また、N - V センターを作製する孤立型窒素のみを含有する I b 型原石は天然原石中において 0. 2 % しか存在しないので、原石の確保も極めて困難である。

- 5 -

- 6 -

そこで、本発明者らは、100%孤立型窒素を含有するIb型人工合成ダイヤモンドを用いることを考えた。なお、Ib型人工合成ダイヤモンドを用い、電子線照射と真空下でのアニール処理とによりN-Vセンターを作製する方法は、A. T. Collins, Journal of Physics C, Solid State Physics, 16 (2177~2181頁, 1983年)に記載されている。しかしながら、着色ダイヤモンドを装飾用途にするには、透明感があり、色彩が鮮明なことが重要であり、従来この問題は解決されていなかった。

本発明の目的は、透明感があり色彩の鮮明な紫色ダイヤモンドおよびそれを量産できる製造方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明に係る紫色ダイヤモンドは、Ib型窒素の500nmにおける吸収係数が $0.2 \sim 2 \text{ cm}^{-1}$ であり、N-Vセンターの吸収ピーク570nmにおける吸収係数が $0.3 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ で

— 7 —

ことが重要である。

(A) N-Vセンターの吸収係数について：

N-Vセンターでは500~640nmの間に吸収があり、そのピーク値は570nmである。したがって、吸収の中心は黄色である。この吸収により、結晶は補色の紫色を呈する。この吸収が、本発明に係る紫色ダイヤモンドの色を決定する重要なものである。

透明感、装飾用途において重要な因子である。これはこの吸収係数と相関があり、 10 cm^{-1} を超える吸収係数では透明感が失われる。一方、 0.3 cm^{-1} 未満の吸収係数では、紫の色彩が失われ、原石のものと色である黄色を呈するようになる。

(B) Ib型窒素の吸収係数について：

Ib型窒素では、400~550nmにかけて吸収がある。吸収の大きくなる範囲は500nm以上で、青、藍、紫色が吸収されて結晶は補色の黄色を呈する。この黄色は、淡い場合には、紫色と混ざって明るい紫色を呈し、鮮明感を与える。

— 9 —

あり、可視域でGR1センター、H2センター、H3センターおよびH4センターの吸収係数が 0.2 cm^{-1} 以下であることを特徴としている。

本発明に係る紫色ダイヤモンドの製造方法は、結晶中のIb型窒素の含有量が $8 \times 10^{17} \sim 1.4 \times 10^{19}$ 原子/cm³の範囲にあるIb型人工合成ダイヤモンド結晶を用いる。そして、当該ダイヤモンド結晶中に、2~4 MeVかつ $5 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{18}$ 電子/cm²の電子線照射を施し、その後、 10^{-2} Torr以下の真空下において、800~1100℃の温度で、25時間以上アニーリングすることを特徴としている。

〔手段の説明〕

(紫色ダイヤモンドについて)

透明感は、N-Vセンターの吸収係数とIb型窒素の吸収係数に依存し、その値が前記範囲にあることが透明感を得るために重要である。一方、色彩が鮮明であるためには、前記N-VセンターおよびIb型窒素の吸収係数に加えて、可視域で他の吸収の吸収係数が 0.2 cm^{-1} 以下である

— 8 —

この効果は、500nmにおける吸収係数が 0.2 cm^{-1} 未満では生じない。また、 2 cm^{-1} を超えると、黄色が濃すぎて結晶の透明感が失われるばかりでなく、黄色が強くなって紫色を呈しなくなる。

(C) 他の吸収による吸収係数について：

可視域で他の吸収（GR1センター、H2センター、H3センター、H4センターによる吸収）が入ると、紫色に濁りが生じて鮮明感が減少する。鮮明感を維持するためには、この吸収係数が 0.2 cm^{-1} 未満であることが重要である。可視域で生じる他の吸収の代表的な吸収ピークとしては、550~740nmに吸収が現われるGR1センターや、650~990nmに吸収が現われるH2センターによるものがある。これらのセンターは赤色付近を吸収するので、吸収係数が大きくなりすぎると、補色である緑色が紫色に混ざり、鮮明感が減少する。

(製造方法について)

(A) Ib型人工合成ダイヤモンドを用いるこ

— 10 —

と：

天然ダイヤモンドの場合では、第2表に示すように、あらゆる形態の窒素原子を含んでいるため、アニーリングによって複数種のカラーセンターができる。このため、天然ダイヤモンドからN-Vセンターのみよりなる原石を作るのは極めて難しい。

I b型人工合成ダイヤモンドは、100%孤立分散型の窒素原子を含んでいる。このため、人工合成ダイヤモンドでは、100%N-Vセンターよりなる原石を容易に作製できる。この場合、温度差法によって合成したダイヤモンドの方が、膜成長法で合成したダイヤモンドより、バルク状の内包物質が少なく、大型結晶ができるので好ましい。

(B) 窒素含有量について：

N-Vセンターの吸収係数およびI b型窒素の吸収係数と相関が最も強い因子は窒素含有量である。 8×10^{17} 原子/cm³未満の含有量では、N-Vセンターの570nmにおける吸収係数が

— 11 —

(D) アニーリングについて：

アニーリング時間を25時間以上にすると、電子線照射で生じたGR1センターを十分に消去し、かつI b型窒素と格子欠陥を十分に結合させることができる。25時間未満では前記効果が十分に得られない。また、 10^{-2} Torrを超える真空度では、ダイヤモンド表面が黒鉛化する。アニーリング温度が800℃未満の場合には、GR1センターを十分に除去できず、1100℃を超えると、N-Vセンターが破壊され始め、紫色が薄れる。

[実施例]

実施例 1

温度差法で合成した7個のI b型人工合成ダイヤモンド(窒素含有量が $4 \times 10^{17} \sim 4 \times 10^{19}$ 原子/cm³)に、3MeV、 $1 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{19}$ 電子/cm²の電子線照射を行なった。その後、 10^{-3} Torrの真空下で、900℃、30時間のアニーリングを行なった。

得られたダイヤモンドにつき、紫外可視分光分

— 13 —

0.2cm⁻¹未満となるか、あるいは、500nmにおけるI b型窒素の吸収係数が0.3cm⁻¹未満となる。また、 1.4×10^{19} 原子/cm³を超える含有量では、N-Vセンターの吸収係数が2cm⁻¹を超えるか、あるいは、I b型窒素の吸収係数が10cm⁻¹を超えるようになる。

(C) 電子線照射について：

N-Vセンターをむらなく結晶全体に作製するためには、電子線照射において格子欠陥をむらなく全体に作る必要がある。2MeV、 5×10^{15} 電子/cm²未満の条件では、結晶中において格子欠陥濃度が薄くなる場所が生じる。また、4MeVを超えると、内包物が放射化される可能性が出てくる。 2×10^{18} 電子/cm²を超える照射量では、欠陥濃度が高過ぎ、GR1センターが除去できなくなったり、H2センターができ始めるという問題が発生する。この場合には、可視域でN-VセンターおよびI b型窒素以外による大きな吸収が生じる結果となる。

— 12 —

析装置により、N-Vセンター、I b型窒素、GR1、H2センターなどの吸収係数を測定した。

さらに、該試料を、0.5～0.6カラット／個の大きさにブリリアンカットした。装飾用途としての価値を評価するため、無作為に選出した18～65才までの100人の女性に該試料を観察させ、下記の項目についてアンケートを取った。その結果を第3表に示す。

(アンケート質問事項)

- ① 透明感があるか？
- ② 鮮明な色彩か？
- ③ 装飾的価値はあるか？

(以下余白)

— 14 —

なお、第3表に示すアンケート結果は、「はい」と答えた人数を示している。

実施例2

温度差法で合成した3個のIb型合成ダイヤモンド(窒素含有量が 2×10^{18} 原子/cm³)に、3MeV、 $2 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19}$ 電子/cm²の電子線照射を行なった。その後、 10^{-4} Torrの真空下で、1100℃、10~40時間の範囲でアニーリングを行なった。

得られた試料につき、紫外可視分光分析装置により、N-Vセンター、Ib型窒素、GR1センター、H2センターなどの吸収係数を測定した。

また、該試料を、0.8~1.2カラット/個の大きさにブリリアンカットした。装飾用途としての価値を評価するため、実施例1と同様の方法でアンケート調査を行なった結果を第4表に示す。

(以下余白)

第3表

試料No.	1	2	3	4	5	6	7
N-Vセンター吸収係数 (cm ⁻¹)	0.4	0.1	0.3	0.6	1.0	8	15
Ib型窒素吸収係数 (cm ⁻¹)	0.15	0.2	0.2	0.3	2	3	2
他のセンター吸収係数 (cm ⁻¹)	略0	略0	略0	略0	0.1以下	略0	0.1以下
原石中の窒素含有量 (原子/cm ³)	8×10^{17}	4×10^{17}	8×10^{17}	1.7×10^{18}	1.4×10^{18}	5×10^{18}	3×10^{19}
電子線照射量 (電子/cm ²)	3×10^{16}	2×10^{16}	5×10^{16}	1×10^{18}	2×10^{18}	5×10^{18}	2×10^{18}
ア ニ ー リ ン グ 結 果 ト	100	100	100	100	80	40	10
透明感 (人)	52	30	90	100	85	10	20
鮮やかな色彩 (人)	48	30	90	100	75	18	5
装飾的価値 (人)	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例

- 15 -

第4表

試料No.	1	2	3
N-Vセンター吸収係数 (cm ⁻¹)	0.7	0.6	0.7
Ib型窒素吸収係数 (cm ⁻¹)	0.3	0.3	0.3
他のセンター吸収係数 (cm ⁻¹)	略0	0.3	3.5
電子線照射量 (電子/cm ²)	2×10^{18}	2×10^{18}	1×10^{19}
アニーリング時間 (時間)	25	10	40
ア ニ ー リ ン グ 結 果 ト	100	98	0
透明感 (人)	100	55	5
鮮やかな色彩 (人)	100	45	0
装飾的価値 (人)	100	比較例	比較例

- 17 -

- 16 -

なお、第4表に示すアンケート結果は、「はい」と答えた人数を示している。

[発明の効果]

本発明によれば、透明感がありかつ鮮やかな色彩を持つ紫色ダイヤモンドが得られるようになる。しかも、本発明による紫色ダイヤモンドの製造方法によれば、人工合成ダイヤモンドを原料として本発明特有の工程により紫色ダイヤモンドを得るので、原石の確保が容易であり、紫色ダイヤモンドを量産することが可能となる。

特許出願人 住友電気工業株式会社

代理人 弁理士 深見久郎

(ほか2名)



- 18 -

手 続 補 正 書

昭和63年12月23日



特許庁長官殿

1、事件の表示

昭和62年特許願第 289748 号

2、発明の名称

紫色ダイヤモンドおよびその製造方法

3、補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (213) 住友電気工業株式会社

代表者 川 上 哲 郎

4、代 理 人

住 所 大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル

電話 大阪(06)361-2021(代)

氏 名 弁理士(6474) 深 見 久 郎



5、補正命令の日付

自発補正

方 式 査 査
① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺



6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第3頁の第1表中、H3センターの欄でカラーセンターの色として「赤色」とあるのを「黄色」に補正する。

(2) 明細書第3頁の第1表中、H4センターの欄でカラーセンターの色として「赤色」とあるのを「黄色」に補正する。

(3) 明細書第6頁第10行の「赤色」を「黄色」に補正する。

以上